

31 AUG 2004

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

| | |
|-------------|-----|
| RECEIVED | |
| 14 SEP 2004 | |
| WIPO | PCT |

Aktenzeichen: 103 41 953.5

Anmeldetag: 11. September 2003

Anmelder/Inhaber: Lurgi AG, 60295 Frankfurt/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von organischen Carbonaten

IPC: C 07 C 68/06

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Sl_e

Stremme

5 Verfahren zur Herstellung von organischen Carbonaten

- 10 Gegenstand der Erfindung ist ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung organischer Carbonate.

- 15 Dimethylcarbonat und Diphenylcarbonat sind Zwischenprodukte der chemischen Industrie, die in einer Vielzahl von Anwendungsbereichen eingesetzt werden. So ist Dimethylcarbonat ein Ausgangsmaterial für aromatische Polycarbonate. Dimethylcarbonat wird mit Phenol zum Diphenylcarbonat umgeestert und in einer Schmelzpolymerisation mit Bisphenol zum aromatischen Polycarbonat umgesetzt (Daniele Delledonne; Franco Rivetti; Ugo Romano: "Developments in the production and application of dimethylcarbonate" Applied Catalysis
- 20 A: General 221 (2001) 241 – 251). Dimethylcarbonat kann zur Verbesserung der Oktanzahl von Benzin eingesetzt werden und umweltproblematische Zuschlagstoffe wie MTBE ersetzen (Michael A. Pacheco; Christopher L. Marshall: "Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and it's Characteristics as a Fuel Additive" Energy & Fuels 11 (1997) 2 – 29). Dabei ist vor allem die leichte
- 25 biologische Abbaubarkeit, die Ungiftigkeit und die gute Anwendbarkeit als Zuschlagstoff in Benzin zu nennen. Dimethylcarbonat hat eine Reihe von Anwendungen in der chemischen Synthese. Bei Temperaturen bei oder unter der Siedetemperatur von 90°C kann Dimethylcarbonat als Methoxylierungsmittel verwendet werden. Bei höheren Temperaturen um 160°C lässt sich Dimethylcarbonat als Methylierungsmittel einsetzen (Pietro Tundi; Maurizio Selva: "The Chemistry of Dimethyl Carbonate" Acc. Chem. Res. 35 (2002) 706 – 716).
- 30

- Die bis ca. 1980 gebräuchliche Methode zur Herstellung von Dimethylcarbonat war die Alkoholyse von Phosgen mit Methanol (US 2,379,740, Pittsburgh Plate
- 35 Glass Company 1941) oder (Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, Volume 4, 758). Die Toxizität des Phosgens und das Entstehen

- 5 von korrosivem Chlorwasserstoff stehen einer umweltbewussten kommerziellen Verwendung im großen Maßstab allerdings entgegen.

Der zur Zeit hauptsächlich eingesetzte Prozess ist die Umsetzung von Methanol mit Kohlenmonoxid und Sauerstoff an einem Kupferchloridkontakt, beschrieben
10 in US 5,210,269 von Enichem (1993). Diese oxidative Carbonylierung verläuft über Kupfermethoxychlorid und eine anschließende Reaktion mit Kohlenmonoxid zu Dimethylcarbonat. Das Hauptproblem dieses Prozesses ist die Deaktivierung des Katalysators durch Wasser. Der desaktivierte Katalysator muss aufwendig regeneriert oder der Wassergehalt im Reaktor klein gehalten werden.

15 Eine Variante der oxidativen Carbonylierung ist eine zweistufige Reaktion über Methylnitrit. In einem Vorreaktor wird Methylnitrit aus Methanol, Stickstoffmonoxid und Sauerstoff synthetisiert, wobei Wasser als Nebenprodukt entsteht. Nach Entfernung des Wassers wird gasförmiges Methylnitrit in einem Festbettreaktor
20 an einem Palladiumchloridkatalysator mit CO zu Dimethylcarbonat umgesetzt; das entstehende NO wird im Kreis geführt. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass der Umgang mit korrosivem Stickstoffmonoxid gefährlich ist.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Dimethylcarbonat ist die Umesterung eines zyklischen Carbonats mit Methanol. Verfahren mit Ethylen- oder
25 Propylencarbonat als Ausgangsmaterial sind bekannt (US 4,734,518 Texaco 1988; US 4,691,041 Texaco 1987). Ausgehend vom zyklischen Carbonat kann durch eine Umesterung mit Methanol das Dimethylcarbonat und gleichzeitig jeweils ein Mol des entsprechenden Diols synthetisiert werden. Die Alkylencarbonate lassen sich einfach darstellen. Der Nachteil dieser Methode ist die
30 Coproduktion von Diolen bei der Herstellung des Dimethylcarbonats.

Die direkte Alkoholyse von Harnstoff mit Methanol ist eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Dimethylcarbonat. Die Synthese verläuft in zwei Schritten
35 über den Carbamatsäuremethylester zum Dimethylcarbonat. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch das gebildete Ammoniak stark gehemmt. Zur verbes-

- 5 serten Synthese wurden daher chemische und physikalische Methoden vorgeschlagen, um das entstehende Ammoniak zu entfernen.

Auch eine Fällung des entstehenden Ammoniaks durch BF_3 wurde erfolgreich durchgeführt (US 2,834,799; 1958), ist jedoch angesichts der entstehenden Salzfrachten unwirtschaftlich.

15 Das Entfernen des Ammoniaks (US 4,436,668; BASF1984) durch Zugabe von inertem Gas in einer zweiten Stufe lieferte bislang nur ungenügende Umsätze und Selektivitäten. Zur Verbesserung des Prozesses wurde eine zweite Stufe mit einem Katalysator-Reaktanden Dialkyl-isozyanat-alkoxyzinn (US 5,565,603; Exxon 1996; US 5,561,094; Exxon 1996) eingesetzt, der durch Methanol in situ hergestellt wird. Als Nachteil ist die Bereitstellung und Aufarbeitung des Katalysator-Reaktanden zu nennen.

20 Eine Alternative zur direkten Synthese ist der Einsatz eines zyklischen Carbonats (US 5,489,702 Mitsubishi Gas Chemical 1996; US 5,349,077; Mitsubishi Gas Chemical 1994). Hier wird in einem ersten Schritt ein Diol mit Harnstoff umgesetzt und ein zyklisches Alkylencarbonat mit 5 bzw. 6 Ringatomen synthetisiert. Im zweiten Prozessschritt wird das Alkylencarbonat mit Methanol umgeestert. Das Diol kann anschließend im Kreislauf gefahren werden.

Die bei der Alkoholyse hergestellten Zwischenprodukte müssen anschließend mit Methanol umgeestert werden, um das Dimethylcarbonat als Produkt zu erhalten. Die Umesterung ist eine katalysierte Reaktion. Als heterogene Katalysatoren werden basische Alkali- und Erdalkalimetalle bzw. Oxide eingesetzt. Beispiele für Alkali- oder Erdalkalimetalle in Zeolithen sind in US 6,365,767 der Exxon, Beispiele für Metalloxide sind in US 6,207,850 Mobil Oil genannt. Verfahren zur Umesterung von Ethylen- und Propylencarbonaten mit Alkoholen in Gegenstrom-Festbett-Rohrreaktoren mit homogenen oder heterogenen Katalysatoren (US 5,231,212; Bayer 1993; US 5,359,188; Bayer 1994) sowie ein Verfahrenspatent zur Synthese über Epoxide mit anschließender Umesterung an bifunktionellen Katalysatoren (US 5,218,135; Bayer 1993) sind ebenfalls bereits

5 bekannt. Die Umesterung von zyklischen Carbonaten mit Alkoholen in einer Reaktivdestillation ist beschrieben (US 6,346,638; Asahi Kasei Kabushiki Kaisha 2002). Eine Reaktivextraktion mit Kohlenwasserstoffen oder Benzin als Phase zur Aufnahme des Dimethylcarbonats und einer polaren Phase aus Alkylencarbonat zur Aufnahme der Alkohole ist aus der US 5,489,703 bekannt.

10

Nur wenige dieser prinzipiell möglichen Synthesewege sind für eine technische und wirtschaftliche Realisierung aussichtsreich. Bei geforderten großen Mengen an Dimethylcarbonat kommen nur solche Verfahren in Betracht, die auch die notwendigen Rohstoffe in genügender Menge preiswert zur Verfügung haben.

15

In den letzten Jahren wurde deshalb verstärkt daran gearbeitet, die Herstellung von organischen Carbonaten, vorzugsweise Dimethylcarbonat, basierend auf Harnstoff und Methanol technisch durchzuführen. Trotz zahlreicher Entwicklungen besitzen die bisher beschriebenen Verfahren zum Teil erhebliche Nachteile, so dass eine elegante technische Route zur Gewinnung von organischen

20

Carbonaten wie DMC noch aussteht.

Als nachteilig erweist sich bei den bisher beschriebenen Verfahren:

25

- Die Reaktion von Harnstoff mit Methanol verläuft über die Zwischenstufe des Carbamates.

- Während der Reaktion wird Ammoniak abgespalten, welches entfernt werden muss.

30

- Die Reaktion verläuft wegen der unzureichenden Ammoniakabtrennung nur zu geringen Umsatzgraden.

35

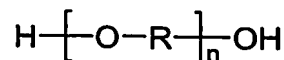
- Ammoniak kann prinzipiell durch verschiedene Methoden aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden, jedoch wird bei den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren hierbei ein zu entsorgender Feststoff gebildet oder ein großer Teil des eingesetzten Methanols mit ausgetragen.

- 5 - Große Mengen von Methanol müssen im Kreislauf gefahren werden.
- Ein für DMC entwickeltes Verfahren lässt sich nicht ohne Weiteres auf die Synthese anderer Carbonate ausweiten.
- 10 Von Vorteil wäre ein Verfahren, das die Synthese von Dimethylcarbonat und anderen organischen Carbonaten zulässt, ohne dass die oben genannten Nachteile vorhanden sind. Gleichzeitig wäre es wünschenswert, wenn durch ein neues Verfahren die für die Dimethylcarbonatsynthese notwendigen Zwischenprodukte einen möglichst hohen Siedepunkt hätten, so dass sie bei der notwendigen Entfernung des Ammoniaks nicht mit entfernt werden. Von besonderem Vorteil wäre, wenn ein Verfahren zur Verfügung stehen würde, welches nicht reine Stoffe als Hilfsstoffe für die Zwischenproduktherstellung verlangen würde, sondern Mischungen zulassen könnte, um einerseits eine verbesserte Löslichkeit für den Harnstoff zu erreichen und andererseits das Siedeverhalten positiv zu beeinflussen. Weiter wäre von Vorteil, wenn die hierzu eingesetzten Hilfsstoffe umweltneutral wären.

Mit dem hier vorgestellten neuen Verfahren zur Herstellung von organischen Carbonaten können diese Ziele erreicht werden.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Herstellung von organischen Carbonaten, bei dem Harnstoff, ein substituierter Harnstoff, ein Salz oder Ester der Carbamidsäure oder eines ihrer N-substituierten Derivate (Alkyl-, Aryl-Reste wie Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, Benzyl-)

- in einer ersten Stufe mit polymeren multifunktionalen Alkoholen wie Polyalkylenglykolen, Polyester-Polyolen oder Polyether-Polyolen der allgemeinen Formel I

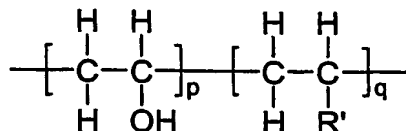


(Formel I)

5 in dem R eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl zwischen 2 und 20 bedeuten,

oder vollständig oder teilweise hydrolysierten Polyvinylalkoholen der allgemeinen Formel II

10



(Formel II)

in der R' eine Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppe mit 1 – 12 Kohlenstoffatomen, p und q Zahlen zwischen 1 – 20 bedeuten

15

oder in Mischungen dieser Verbindungen gelöst, ohne oder in Gegenwart eines die Ammoniakabspaltung begünstigenden Katalysator zu einer Carbonate und Carbamate enthaltenden Mischung umgesetzt, das dabei frei werdende Ammoniak oder das Amin aus der Reaktionsmischung durch ein Strippgas und/oder Dampf und/oder Vakuum entfernt wird und

20

- in einer zweiten Stufe (Umesterung) die Carbonate und Carbamate der polymeren Alkohole enthaltende Mischung mit einem Alkohol oder einem Phenol unter Bildung von deren Carbonaten und Rückbildung der polymeren Polyalkohole der Formeln I oder II umgesetzt wird.

25

30

Bisher werden für die Herstellung des Zwischenproduktes Carbamat nach dem Stand der Technik monomeres Glykol und monomere Diole mit Harnstoff eingesetzt (Michael A. Pacheco; Christopher L. Marshall: "Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and it's Characteristics as a Fuel Additive" Energy & Fuels 11 (1997) 2 – 29). Dies erfolgt in der ersten Stufe, um daraus die Carbonate dieser Alkohole zu erzeugen.

- 5 Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, dass der Einsatz von polymeren Alkoholen (Polyolen) eine Reihe von wesentlichen Vorteilen gegenüber dem Stand der Technik aufweist.
- 10
- Polymere Alkohole und die daraus gebildeten Carbonate und Carbamate besitzen einen wesentlich höheren Siedepunkt als die bisher im Stand der Technik beschriebenen Monoalkohole, Diöle und die daraus gebildeten Carbonate und Carbamate. Dies führt dazu, dass bei der Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Ammoniaks durch Strippen oder Vakuum ein fast vollständiger Umsatz bei gleichzeitig minimalen Verlusten an diesen höher siedenden Alkoholen und Carbonaten bzw. Carbamaten erreicht wird. Dies ist bei Einsatz der nach dem Stand der Technik bekannten Methoden nicht möglich, da beim Strippen auch hohe Anteile der dort verwendeten Alkohole und des Glykolkarbonates bzw. Diolkarbonates mit aus dem Reaktionsgemisch ausgetrieben werden.
- 15
- 20
- Polymere Alkohole besitzen auf Grund ihres wasserähnlichen polaren Aufbaus eine höhere Löslichkeit für Harnstoff, substituierte Harnstoffe, Salze und Ester der Carbamidsäure und ihre N-substituierten Derivate als die bisher verwendeten langkettigen Monoalkohole bzw. Diöle, so dass die Umsetzungen in homogener Lösung durchgeführt werden können. Durch die Veränderung der Kettenlänge n und der Größe der Nebengruppen R lassen sich die Löslichkeit und gleichzeitig der Siedepunkt der Mischung gezielt einstellen. Außerdem sind polymere Alkohole bei Temperaturen, bei denen vergleichbar lange Monoalkohole bzw. Diöle bereits fest sind, noch flüssig.
- 25
- 30
- Darüber hinaus haben diese Hilfsstoffe eine einstellbare Viskosität, sind wenig korrosiv und eignen sich somit besonders für eine Kreislauffahrweise. Ferner sind sie nicht toxisch und damit umweltneutral
- 35
- Polymere Alkohole besitzen eine deutlich höhere chemische, thermische und mechanische Stabilität als die bisher verwendeten Stoffe, was für eine Rückführung (Kreislauffahrweise) der dieser Alkohole nach der Rückbildung

- 5 in der zweiten Stufe von großem Vorteil ist, da die Verluste an polymeren Alkoholen aufgrund von Zersetzungs- bzw. thermischen Crackprozessen minimal sind.
- 10 • Normalerweise würde man nicht daran denken, polymere Alkohole für den Zweck der Zwischenproduktbildung einzusetzen, denn polymere Alkohole sind Mehrkomponentenmischungen, die sich verfahrenstechnisch schwieriger handhaben lassen als reine Hilfsstoffe. Die bei Einsatz von polymeren Alkoholen anfallende Mehrkomponentenmischung bereitet in der Regel bei der Weiterverarbeitung Schwierigkeiten. Gerade aber durch den Einsatz von
- 15 polymeren Alkoholen kann hier ein verfahrenstechnischer Vorteil erzielt werden. Denn es hat sich überraschend gezeigt, dass es gar nicht notwendig ist, die anfallende Mehrkomponentenmischung aufzuarbeiten, sondern dass man sie direkt der zweiten Stufe (Umesterung) zuführen kann, ohne dass hierdurch Nachteile entstehen. Denn in der Umesterung mit niederen
- 20 Alkoholen oder Phenolen bilden sich alle anfänglich vorhandenen polymeren Alkohole genau wie die üblicherweise verwendeten Monoalkohole bzw. Diole vollständig zurück. Diese können dann wieder der ersten Stufe zugeführt werden (Kreislauffahrweise).
- 25 Eine vorteilhafte Ausgestaltung eines Verfahrens zur Herstellung von organischen Carbonaten ist in Abbildung 1 dargestellt.

Wichtige Merkmale des erfindungsgemäßen Verfahrens sind:

- 30 - Umsetzung von Harnstoff, substituierten Harnstoffen, Salzen und Estern der Carbamidsäure und ihre N-substituierten Derivate mit polymeren Alkoholen zu hochsiedendenden Carbonaten in einer Stufe.
- 35 - Hohe Umsätze und Ausbeuten durch simultanes Entfernen (Strippen mit Gas und/oder Dampf bzw Anlegen von Vakuum) des bei der Reaktion entstehenden Ammoniaks bei minimalen Verlusten von Alkoholen Carbonaten und Carbamaten.

- 5 - Die Reaktion in der ersten Stufe erfordert keinen Katalysator. Jedoch kann durch den Einsatz basischer Katalysatoren eine weitere Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden.
- 10 - Erzeugung der gewünschten Carbonate in einer zweiten Stufe durch einfache Umesterung der hochsiedenden Carbonate aus einer ersten Stufe.
- Die als Hilfsstoffe eingesetzten polymeren Alkohole werden im Kreislauf geführt, ohne dass es einer aufwendigen Aufarbeitung bedarf.
- 15 - Es handelt sich um ein variables Verfahren, das auch zur Herstellung von Carbonaten von geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Alkoholen mit 2 – 10 Kohlenstoffatomen, nicht nur für Dimethylcarbonat, eingesetzt werden kann.
- 20 - Ebenso kann das Verfahren auch zur Herstellung von Carbonaten von substituierten Phenolen verwendet werden, die 1 – 4 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylgruppen tragen, also nicht nur für die Herstellung von Diphenylcarbonat, weil die Siedepunkte der Zwischenprodukte hoch und weit entfernt von den Siedepunkten der in der Umesterung eingesetzten Alkohole oder Phenole sind. Dadurch ist eine bessere Trennung von Zielcarbonat und zurückgebildeten Hilfsstoffen über einen weiteren Temperaturbereich möglich.
- 25

30 Die Wirksamkeit des hier vorgestellten neuen Verfahrens zur Herstellung von organischen Carbonaten soll anhand einiger Beispiele verdeutlicht werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in beiden Stufen in vorteilhafter Weise bei Temperaturen zwischen 10°C und 270°C durchgeführt. In der ersten Stufe wird unter Normaldruck und Zudosierung eines zum Austreiben des gebildeten Ammoniaks geeigneten Gases oder Dampfes in Gegenwart von Katalysatoren gearbeitet. Hierfür sind alkalisch reagierende Salze, Oxide, Hydroxide, Alkoholate der ersten und zweiten Hauptgruppe oder der 1. Bis 8. Nebengruppe des

35

- 5 Periodensystems, basische Zeolithe oder polymere Ionenaustauscher als Katalysatoren geeignet. Beispielsweise sind Magnesium- oder Zinkkatalysatoren, die sowohl als Oxid oder auch als Acetat eingesetzt werden können katalytisch wirksam. Eine wichtiger Einflußgröße ist die Entfernung des Ammoniaks durch Strippen mit Gas, Dampf oder Vakuum.

10

Die zweite Stufe beinhaltet die Umesterung des Carbonats oder Carbamates mit einem Alkohol oder einem Phenol und kann in Anwesenheit der gleichen basischen Katalysatoren wie die erste Stufe durchgeführt werden. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von quaternären Ammoniumsalzen wie Tetrabutylammoniumacetat oder Tetrabutylammoniumbromid oder Magnesiumalkoholaten erwiesen. Die Umesterung ist eine Gleichgewichtsreaktion, deren Lage eher auf der Seite der Ausgangsstoffe liegt, so dass eine simultane Reaktion und Stofftrennung sinnvoll ist. Temperaturen zwischen 10°C und 270°C erlauben eine relativ zügige Umsetzung in dieser Stufe.

15

20

Die Erfindung wird durch die nachstehenden Versuche im einzelnen erläutert.

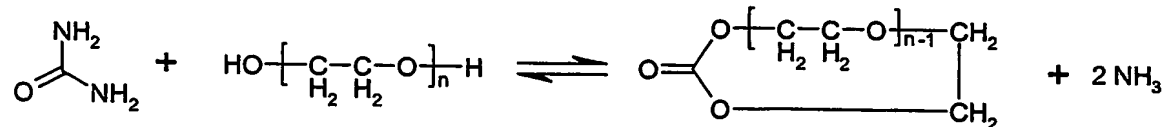
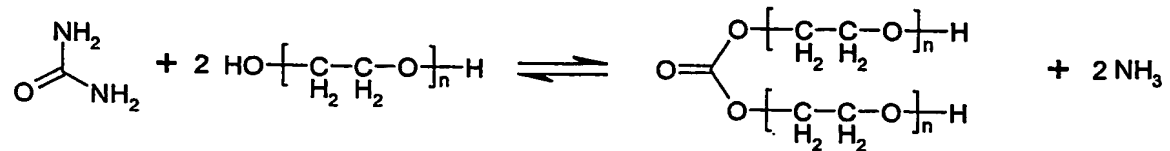
Versuchsaufbau und Durchführung

- 25 Alle Versuche zur Umsetzung des in einem polymeren Alkohol gelösten Harnstoffes wurden in einem 150 ml Glasdoppelmantelreaktor mit Heizmantel, Begasungseinrichtung und Rückflusskühler durchgeführt. Ein Tropfenabscheider vor dem Eintritt in den Rückflusskühler verhinderte den Austrag von mitgerissener Flüssigkeit. Als Strippgas wurde Stickstoff eingesetzt. Vakuum konnte über
- 30 eine angeschlossene Membranpumpe eingesetzt werden. Proben wurden diskontinuierlich gezogen.

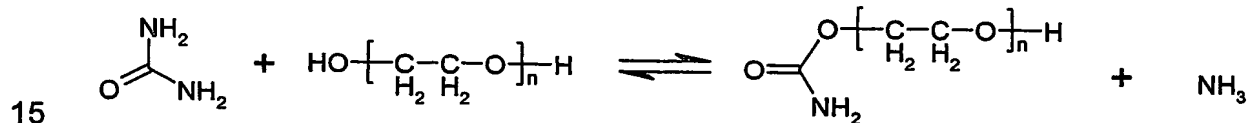
Untersuchungen mit Polyethylenglykol

- 35 Polyethylenglykol ist als Reaktand geeignet, da er eine Reihe interessanter Eigenschaften aufweist. Die Umsetzung dieses zweiwertigen Alkohols mit Harn-

- 5 stoff kann prinzipiell zwei Produkte erzeugen. Diese beiden langkettigen Carbonate sind:



- 10 Beide Carbonate eignen sich für die Umesterung in der zweiten Stufe mit Methanol zum gewünschten Produkt. Die Untersuchungen zeigten, dass die Reaktion zum zyklischen Carbonat wahrscheinlicher ist, da die Reaktion in einem Verhältnis von 1 Mol Harnstoff zu 1 Mol Polyethylenglykol abläuft. In beiden Fällen ist das Carbamat als Zwischenprodukt zu beobachten:



Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren

- 20 Die in der Patentliteratur genannten Katalysatoren umfassen eine Reihe von Metalloxiden. In den erfindungsgemäß durchgeführten Versuchen kamen pulverförmige Oxide und Acetate zum Einsatz. Diese wurden in Massenverhältnissen zwischen 5 und 25 Gewichtsprozent eingesetzt. Titandioxid, Zinkoxid, Magnesiumoxid und Magnesiumacetat wurden als mögliche Katalysatoren untersucht.

- 25 Dabei zeigten sich nur geringe Unterschiede in den Reaktionsverläufen für diese verschiedenen Katalysatoren. Die Reaktionsgeschwindigkeit war auch bei 150°C sehr gering und selbst nach 16 Stunden kein Ende der Umsetzung absehbar. Die Beschleunigung der Reaktion war bei Magnesiumacetat, Magnesi-

- 5 umoxid und Zinkoxid nahezu gleich groß. Diese Verbindungen zeigten eine deutlich bessere katalytische Aktivität als Titanverbindungen.

Eine Erhöhung der Katalysatormenge wurde untersucht, brachte aber nicht den erhofften Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei 150°C war so gut wie kein Unterschied zwischen den Versuchen mit 6 bzw. 20 g Magnesiumacetat zu erkennen. Auch bei höherer Temperatur von 200°C war nach einer anfänglich schnelleren Produktentwicklung kein gravierender Unterschied in der erhaltenen Produktmenge zu erkennen.

15 **Variation der Temperatur**

Vorversuche an Reaktionen von Harnstoff mit Polyethylenglykol haben gezeigt, dass unterhalb von etwa 140°C so gut wie keine Reaktion zu beobachten ist. Als minimale Versuchstemperatur wurden daher 150°C gewählt. Bei den Versuchen mit Titandioxid wurde ein eher moderater Stickstoffvolumenstrom zum Austreiben des Ammoniaks verwendet. Ein deutlicher Einfluss der Reaktionstemperatur beim Anheben des Levels von 150 auf 200°C ist im Verlauf des zeitlichen Konzentrationsverlaufes des Polyethylenglykols nicht zu erkennen. Es zeigte sich, dass bei 200°C nach ca. 5 Stunden ein nahezu vollständiger Umsatz erreicht wurde, während bei 150°C sehr wenig Produkt entstanden ist.

Einsatz von Vakuum oder Strippgas (Stickstoff)

Als Haupteinflussparameter für die Umsetzung von Harnstoff mit Polyethylenglykol wurde das Austreiben des gebildeten Ammoniaks aus der Reaktionsmischung durch Vakuum oder Strippen mit Stickstoff identifiziert. Das Arbeiten unter Vakuum wurde mit zwei Versuchen bei einem Druck von 300 mbar untersucht. Es konnte eine merkliche Verbesserung des Umsatzverhaltens im Vergleich zur Reaktion ohne Austreiben des gebildeten Ammoniaks bei Umgebungsdruck festgestellt werden. Noch bessere Ergebnisse ergaben sich bei der Begasung der Reaktionsmischung mit Stickstoff. Eine Variation des Volumen-

- 5 stroms zeigte einen deutlichen Einfluss auf die Umsetzung von Harnstoff mit Polyethylenglykol.

Die anschließende Umesterung der polymeren Carbonate und Carbamate wurde mit Methanol bzw. Phenol in Gegenwart von Tetraalkylammoniumsalzen
10 bzw. Magnesiummethylat durchgeführt, wobei nach Aufarbeitung der Reaktionsprodukte die gewünschten Carbonate erhalten werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist die Gewinnung von organischen Carbonaten über die Zwischenstufe einer Mischung organischer Carbonate und Carbamate mit polymeren Resten durch die Reaktion von Harnstoff oder Harnstoffderivaten mit polymeren Alkoholen wie Polyethylenglykol bei Normaldruck,
15 Temperaturen von bis zu 270°C und Zugabe von bis zu 5 Gewichtsprozent von alkalisch reagierenden Katalysatoren möglich. Die in der ersten Stufe erhaltenen Produkte sind ausschließlich organische Carbonate und Carbamate der
20 entsprechenden polymeren Alkohole. Bei Reaktionszeiten von etwa 5 Stunden wurden Umsätze von über 90% erzielt.

Eine wichtige Einflussgröße für die Erzielung hoher Umsätze ist der Volumenstrom des Strippgases. Bei ausreichend hohen Volumenströmen ist die Entfernung des Ammoniaks nicht mehr der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.
25

Die Umsetzung des in der ersten Stufe erzeugten Carbonats oder Carbamats mit Methanol verläuft mit einem basischen Katalysator bei Anwendung eines leicht erhöhten Drucks von ca. 6 bar bei einer Temperatur von ca. 140°C relativ
30 schnell ab. Das Gleichgewicht ist nach weniger als 1 Stunde im Batchbetrieb eingestellt. Als Katalysator wurde ein quaternäres Ammoniumsalz eingesetzt, welches gute katalytischen Eigenschaften zeigte. Noch höhere Reaktionsgeschwindigkeiten wurden durch Verwendung von Magnesiummethylat erreicht.

35 Bei der erfindungsgemäßen Koppelung beider Stufen wird der als Hilfsalkohol verwendete polymere Alkohol nach Abtrennung des Dimethylcarbonats oder des Diphenylcarbonats in die erste Stufe wieder zurückgeführt. Durch die Füh-

- 5 rung des Verfahrens im Kreislauf werden Verluste des polymeren Hilfsalkohols vermieden, so dass das Verfahren als außerordentlich wirtschaftlich anzusehen ist.

5

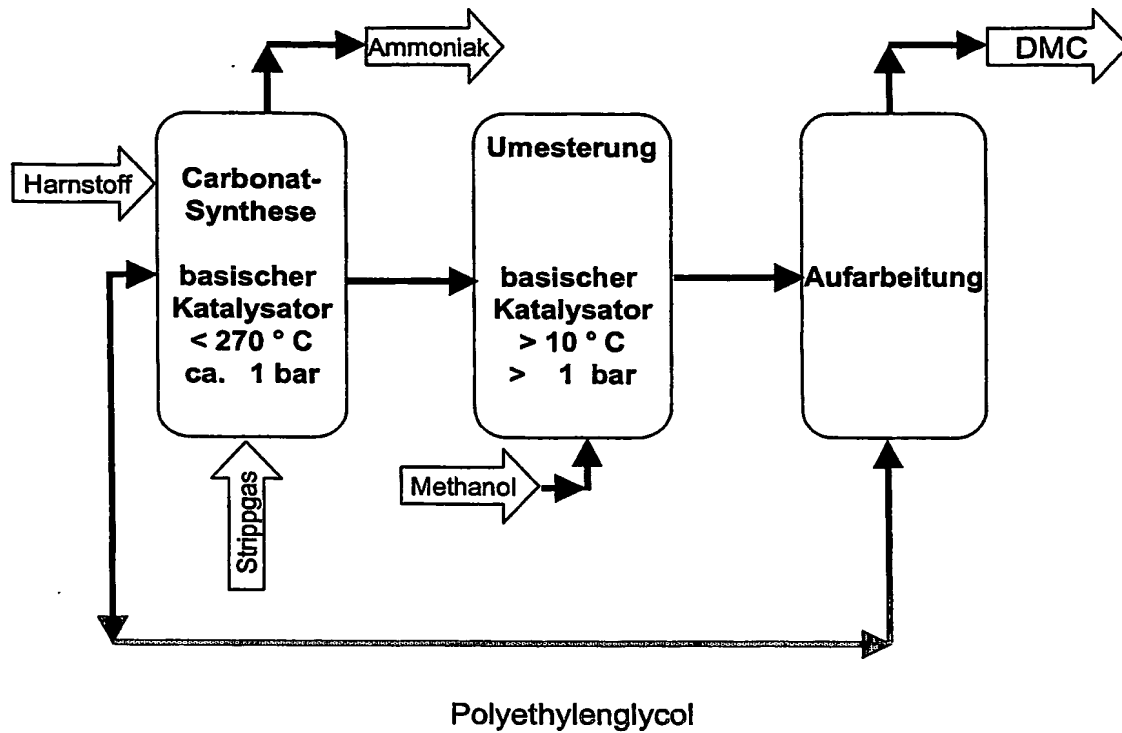


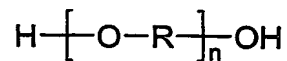
Abb. 1: Beispiel für eine verfahrenstechnische Ausgestaltung des Verfahrens zur Herstellung organischer Carbonate, Beispiel DMC-Herstellung

10

5 Patentansprüche:

10 1. Verfahren zur Herstellung von organischen Carbonaten, **dadurch gekennzeichnet**, dass Harnstoff, ein substituierter Harnstoff, ein Salz oder Ester der Carbamidsäure oder eines ihrer N-substituierten Derivate

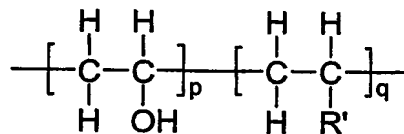
- 15 - in einer ersten Stufe mit polymeren multifunktionalen Alkoholen wie Polyalkylenglykole, Polyester-Polyolen oder Polyether-Polyolen der allgemeinen Formel I



(Formel I)

20 in dem R eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl zwischen 2 und 20 bedeuten, oder

- mit vollständig oder teilweise hydrolysierten Polyvinylalkoholen der allgemeinen Formel II



(Formel II)

in der R' eine Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppe mit 1 – 12 Kohlenstoffatomen, p und q Zahlen zwischen 1 – 20 bedeuten,

- 30 - oder in Mischungen dieser Verbindungen gelöst, ohne oder in Gegenwart eines die Ammoniakabspaltung begünstigenden Katalysators zu einer Carbonate und Carbamate enthaltenden Mischung umgesetzt,

- 5 - und gleichzeitig das dabei frei werdende Ammoniak oder das Amin aus der Reaktionsmischung durch ein Strippgas und/oder Dampf und/oder Vakuum entfernt wird,
- 10 - und in einer zweiten Stufe (Umesterung) eine die Carbonate und Carbamate der polymeren Alkohole enthaltende Mischung mit einem Alkohol oder einem Phenol unter Bildung von deren Carbonaten und Rückbildung der polymeren Polyalkohole der Formeln I oder II umgesetzt werden.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die in der zweiten Stufe zurückgebildeten polymeren Polyalkohole der Formeln I oder II vollständig oder teilweise wieder der ersten Stufe zugeführt werden.
- 20 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass beide Stufen bei Temperaturen zwischen 10° und 270°C durchgeführt werden.
- 25 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass in beiden Stufen alkalisch reagierende Salze, Oxide, Hydroxide, Alkoholate mit Elementen der Gruppen Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb, VIIIb, des Periodensystems, basische Zeolithe, polymere Ionenaustauscher oder Tetraalkylammoniumsalze oder Triphenylphosphine oder tertiäre Amine als Katalysatoren eingesetzt werden.
- 30 5. Verfahren zur Herstellung von Dimethylcarbonat und/oder anderer organischer Carbonate nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der zweiten Stufe Methylalkohol und/oder geradkettige oder verzweigte aliphatische Alkohole mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und/oder zyklische Alkohole mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Phenol und/oder substituierte Phenole
- 35 verwendet werden, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylgruppen tragen und/oder aromatische Alkohole, die 6 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen

- 5 und /oder Heteroatome enthaltende Alkohole und/oder eine Mischung dieser Stoffe verwendet werden.

5 Lurgi AG
Lurgiallee 5
60295 Frankfurt am Main

10

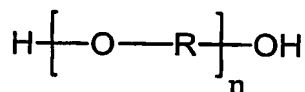
Zusammenfassung:

Verfahren zur Herstellung von monomeren organischen Carbonaten

20 Es wird ein Verfahren zur Herstellung von monomeren organischen Carbonaten beschrieben, bei dem Harnstoff, ein substituierter Harnstoff, ein Salz oder Ester der Carbamidsäure oder eines ihrer N-substituierten Derivate

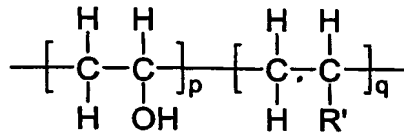
- in einer ersten Stufe in einem Polyalkylenglykol, Polyester-Polyol oder einem Polyether-Polyol der allgemeinen Formel I

25



30 in dem R eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 – 12 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl zwischen 2 und 20 bedeuten,

oder in einem vollständig oder teilweise hydrolysierten Polyvinylalkohol der allgemeinen Formel II



in der R' eine Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppe mit 1 – 12 Kohlenstoffatomen, p und q Zahlen zwischen 1 – 20 bedeuten

10

oder in Mischungen dieser Verbindungen gelöst, in Gegenwart eines die Ammoniakabspaltung begünstigenden Katalysator zu einer Carbonate und Carbamate enthaltenden Mischung umgesetzt, der dabei frei werdende Ammoniak oder das Amin aus der Reaktionsmischung durch ein Strippgas entfernt wird und

15

- in einer zweiten Reaktionsstufe (Umesterung) die Carbonate und Carbamate enthaltende Mischung mit einem monomeren Alkohol oder einem Phenol unter Bildung monomerer Carbonate und Rückbildung der polymeren Polyalkohole der Formeln I oder II umgesetzt wird.